ÜBER

ZUR KLASSE DER LACTONSÄUREN

GEHÖRENDE DERIVATE

DES PHTALYLACETESSIGESTERS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-ALEXANDERS-UNIVERSITÄT ERLANGEN

VORGELEGT VON

GUSTAV NIEWERTH

AUS

HASSERODE AM HARZ.

LEIPZIG
DRUCK VON EMIL FRETER
1889.

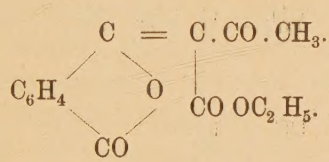
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545819_0142

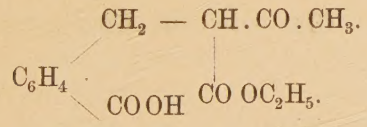
Nachfolgende Arbeit ist im Ersten Chemischen Universitätslaboratorium zu Leipzig unter Leitung des Herrn Geheimrath Professor Dr. J. Wislicenus ausgeführt worden

Für die mir stets zu Theil gewordene freundliche und hülfreiche Unterstützung erlaube ich mir, meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Durch Einwirkung von Phtalylchlorür aut Natracetessigester erhielten Fischer und Koch[1]) neben einigen von ihnen nicht näher beschriebenen Nebenprodukten den Phtalylacetessigester von der Formel:



und vom Schmelzpunkte 124°. Aus diesem stellte Bülow[2]) durch Reduktion mittelst Zinkstaub und Eisessig die Benzylacetessigester-*o*-Carbonsäure dar von der Formel:



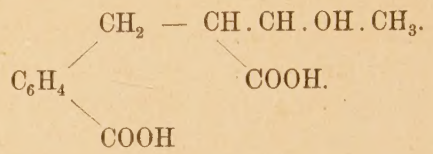
und vom Schmelzpunkt 92°.

Volkmann[3]) führte diese Säure durch Reduktion mittelst Natriumamalgams und Wasser unter gleichzeitiger

---

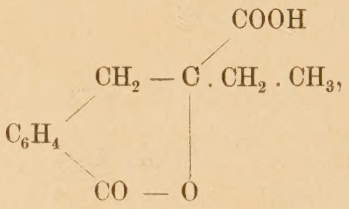
1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16,651.
2) Liebigs Ann. d. Chemie 236,184.
3) Volkmann, Inaug.-Diss., Leipzig 1888, S. 26.

Verseifung der Estergruppe in die α-Benzyl-*o*-Carbon-β-Oxybuttersäure über, von der Formel:

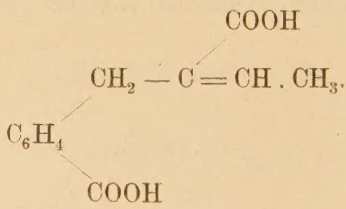


und vom Schmelzpunkte 145°.

Durch Abspaltung eines Molecules Wasser aus dieser Säure gelangte derselbe[1]) zu drei isomeren Lactonsäuren mit den Schmelzpunkten 163°, 185° und 203°. Volkmann giebt diesen Säuren die Constitution:



indem er aus der β-Oxysäure die dieser entsprechende α-Benzyl-*o*-Carboncrotonsäure von der Formel:



intermediär entstehen und in dieser die in ihr vorhandenen Atomgruppen und Atome auf einander eine Wirkung in dem Sinne ausüben lässt, dass unter Lösung der doppelten Bindung ein gesättigtes Produkt entsteht, welches δ-Lakton und ein-

1) Volkmann, Inaug.-Diss. S. 29.

basische Säure zugleich ist, wie dies in der oben angegebenen Formel ausgedrückt ist.

Von Herrn Professor Wislicenus mit der näheren Untersuchung dieser Säuren, insbesondere in Bezug auf die Art der Laktonbildung betraut, war es zunächst meine Aufgabe, grössere Mengen derselben darzustellen. Der nach dem von Bülow[1]) und Volkmann[2]) verbesserten Verfahren dargestellte Phtalylacetessigester liess sich nach der von Bülow l. c. angegebenen Methode leicht zu Benzylacetessigester-*o*-Carbonsäure reduciren. Die Säure, gereinigt durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, zeigte den von Bülow angegebenen Schmelzpunkt von 92°. Bei der Ueberführung dieser Säure in die *α*-Benzyl-*o*-Carbon-*β*-Oxybuttersäure wurde im wesentlichen der von Volkmann vorgeschlagenen Methode gefolgt. Wenn derselbe davon spricht, dass sich die Säure aus ätherischer Lösung ölförmig ausschied, so wurde die directe Bildung fester Produkte dadurch bewirkt, dass die durch Stehenlassen an der Luft von dem grössten Theile des Aethers befreite Lösung mit wenig Petroläther versetzt und letzterer im Vacuum verdunsten gelassen wurde. Die durch Auswaschen mit Ligroin gereinigte Säure zeigte den von Volkmann angegebenen Schmelzpunkt von 145°.

Bei der fractionirten Krystallisation des aus der *β*-Oxysäure durch Abspaltung eines Moleculs Wasser beim Erhitzen auf 160—170° erhaltenen Produktes wurde neben den drei von Volkmann[3]) erwähnten Lactonsäuren in geringer Menge noch eine vierte gefunden, die den Schmelzpunkt 205,5° besitzt. Diese Säure bildet schön glänzende Prismen. Die Analysen derselben ergaben gleichfalls für die Formel $C_{12}H_{12}O_4$ stimmende Werthe:

0,1073 gr. Substanz lieferten 0,2567 gr. CO_2 und 0,0539 gr. H_2O.

---

1) Ann. d. Chem. 236,185.
2) Volkmann, Inaug.-Diss. S. 9.
3) Volkmann, Inaug.-Diss. S. 29.

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_4$:	Gefunden:
C = 65,49%	65,25%
H = 5,45%	5,58%.

Es ist also diese Säure isomer mit den drei von Volkmann erhaltenen Laktonsäuren. Dass sie ebenfalls Laktonsäure, wurde durch Titrationen mit Zehntelnormalbarytlösung (Indicator Methylorange) nachgewiesen.

Titrationen von 0.3421 gr. Substanz:

in der Kälte

Berechnet:	Gebraucht:
15,49 Ccm.	15,35 Cm.

in der Wärme

Berechnet:	Gebraucht:
30,98 Ccm.	30,90 Ccm.

Zehntelnormalbarytlösung.

Analog dem Verhalten mancher Laktonsäuren, so z. B. der Phenylparakonsäure[1]), welche bei der Destillation Phenylisocrotonsäure und Phenylbutyrolakton giebt, der Terebinsäure[2]), die sich dabei zu Brenzterebinsäure und Isocaprolakton zersetzt, spalten sämmtliche vier Säuren beim Erhitzen auf höhere Temperaturen Kohlensäure ab unter gleichzeitiger Bildung von ungesättigter Säure und Lakton. Von Wichtigkeit für die Ausbeute an letzterem oder ersterem Produkt ist bei dieser Abspaltung die Höhe der Temperatur sowie des Druckes, unter welcher dieselbe vorgenommen wird. Bei gewöhnlichem Druck und Erwärmung des Fraktionskölbchens mit der Flamme des Bunsenbrenners destillirt von 285° — 291° ein in der Vorlage nicht erstarrendes, schmieriges Produkt über; dasselbe besteht zu ca. 15% aus Lakton: im Rückstand bleibt eine grosse Masse verkohlter Substanz. Bei der Destillation im Vacuum unter Erwärmung des Kölbchens im Oelbade destillirt ein Produkt, das alsbald erstarrt und welches vornehmlich aus fester Säure, ca. 95%,

1) Ann. d. Chem. 216,113.
2) Ann. 180,51; 200,259; 208,37.

und aus nur ca. 5% Oel, das hauptsächlich Lakton ist, besteht, während wenig verkohlter Rückstand bleibt. Bei längerer Destillation, d. h., wenn die neu entstandene Säure längere Zeit auf ihrem Siedepunkte erhalten wird, bildet sich in geringer Menge als nächstes Zersetzungsprodukt ein naphtolartiger Körper in ähnlicher Weise wie er von Jayne[1]) und Erdmann[2]) bei der Destillation der Phenylisocrotonsäure beobachtet wurde.

Wie schon erwähnt, ist es behufs Erlangung möglichst grosser Ausbeute an Säure nöthig, die Destillation der Laktonsäure im Vacuum vorzunehmen. Dieselbe wurde eingeleitet, indem das Fractionskölbchen mit einer genau abgewogenen Menge der Säure von 163° Fp. auf 215°, bei welcher Temperatur die Kohlensäureentwickelung aus den Laktonsäuren Volkmann's unter gewöhnlichem Druck anfängt, erwärmt wurde. Nachdem dieselbe begonnen, wurde die Temperatur des Oelbades auf 190° erniedrigt und nun die Destillation im Vacuum zu Ende geführt. Die Abspaltung der Kohlensäure verlief auf diese Weise fast quantitativ, unter Entweichen eines Molecules des Gases.

5,2416 gr. der Laktonsäure von 163° Fp. ergaben bei der Destillation:

4,1893 gr. Rückstand

Berechnet: 4,1935 gr.

Das Destillationsprodukt wurde behufs Trennung der Säure vom Lakton mit kalter Sodalösung geschüttelt, wobei die erstere unter Kohlensäureentwickelung in Lösung ging, während das Lakton sich milchig ausschied. Durch öfteres Ausziehen mit Aether konnte das Lakton vollständig der alkalischen Flüssigkeit entzogen werden. Genau wie die Säuren von 163° Fp. verhalten sich die andren drei Laktonsäuren bei höheren Temperaturen. Die Säure von 185° Fp. liefert beim Erwärmen auf 215° eine Säure von demselben Schmelzpunkte, wie ihn die aus der Laktonsäure von 163° Fp.

---

1) Ann. 216,126.

2) Ann. 227,242.

gewonnene Säure besitzt; derselbe liegt bei 89,5 — 90,5°. Die Laktonsäuren von 203° Fp. und 205,5° Fp. verhalten sich bei der Destillation wie die beiden niedriger schmelzenden: auch sie liefern nur eine Säure: der Schmelzpunkt derselben liegt bei 64,5° — 65,5°.

Der Siedepunkt der Säure von 89,5° Fp. liegt bei 175—176° unter 14 mm. Druck, während bei einer Destillation der Säure von 64,5° Fp. unter demselben Druck der Siedepunkt 169—170° beobachtet wurde.

Aus den sämmtlichen Säuren entsteht nur ein einziges Lakton, sodass die Annahme berechtigt ist, dass dasselbe ein Umlagerungsprodukt der primär entstandenen Säuren, wofür auch die Thatsache spricht, dass das Lakton bei erhöhter Temperatur in grösserer Quantität sich bildet.

Aus der Lösung der Natriumsalze fielen auf Zusatz von Schwefelsäure die Säuren in weissen Flocken aus; sie sind so schon vollständig rein. Sie wurden abfiltrirt, zwischen Fliesspapier abgepresst und aus heissem Wasser, unter welchem sie sich zuerst ölförmig abscheiden, umkrystallisirt. Mit den Wasserdämpfen flüchtig, scheiden sie sich beim langsamen Abkühlenlassen des Lösungsmittels in prachtvollen seidenglänzenden Blättchen aus. Die Schmelzpunkte der so behandelten Säuren zeigten sich unverändert.

Bei den Analysen der Säure von 89,5° Fp. wurden folgende Resultate erhalten:

I. 0,0897 gr. Substanz gaben 0,2464 gr. CO_2 und 0,0566 gr. H_2O.

II. 0,1547 gr. Substanz lieferten 0,4240 gr. CO_2 und 0,0971 gr. H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_2$:	Gefunden:	
C = 75,00 %	I. 74,91 %	II. 74,73 %.
H = 6,82 %	7,01 %	6,98 %.

Die Säure von 64,5° Fp. ergab folgende Analysenwerthe:

I. 0,1417 gr. Substanz lieferten 0,3888 gr. CO_2 und 0,0866 gr. H_2O.

II. 0,1652 gr. Substanz gaben 0,4529 gr. CO_2 und 0,1026 gr. H_2O.

III. 0,1543 gr. Substanz lieferten 0,4272 gr. CO_2 und 0,0955 gr. H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_2$:	Gefunden:		
C = 75,00 %	I. 74,82 %	II. 74,76 %	III. 74,93 %.
H = 6,82 %	6,79 %	6,90 %	6,88 %.

Die Säure von 64,5° Fp. ist also isomer mit der von 89,5° Fp.

Was die Löslichkeit der beiden Säuren anbetrifft, so werden sie von den gebräuchlichsten Lösungsmitteln aufgenommen und unterscheiden sich namentlich durch ihre Löslichkeit in Ligroin von den Säuren, aus welchen sie hervorgehen.

Salze der Säure von 89,5° Fp.

Von den Salzen der Säure von 89,5° Fp. sind die der Alkalien und alkalischen Erden auch in kaltem Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich; die der schweren Metalle sind im kalten Wasser schwer, in heissem leichter löslich.

Das durch Neutralisiren der Säure mit wässriger Natriumhydroxydlösung und Eindampfen der Lösung gewonnene Natriumsalz wurde erst nach 14tägigem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure fest. Beim Stehen an der Luft zog es aber bald wieder Wasser an und wurde syrupös.

Das Bariumsalz, dargestellt durch Neutralisiren der Säure mit Barytwasser und Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade, wurde auch erst nach längerem Stehen im Vacuum fest.

Bei einer Analyse wurden folgende Zahlen gefunden:

0,2865 gr. Substanz lieferten 0,5667 gr. CO_2 und 0,1196 gr. H_2O.

Berechnet für $[C_{11}H_{11}O_2]_2Ba$:	Gefunden:
C=54,21 %	53,95 %
H= 4,52 %	4,64 %

Der gesammte Kohlenstoff gelangte bei der Verbrennung in Gestalt von Kohlensäure zur Absorption, indem die im zurückbleibenden Bariumcarbonat gebundene Kohlensäure durch Zusammenschmelzen mit Kaliumpyrochromat freigemacht wurde.

Bei zwei Bariumbestimmungen wurden folgende Werthe erhalten:

I. 0,1688 gr. Substanz lieferten beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0,0818 gr. $BaSO_4$.

II. 0,2014 gr. Substanz gaben 0,0968 gr. $BaSO_4$.

Berechnet für $[C_{11}H_{11}O_2]_2Ba$:	Gefunden:	
$Ba = 28,13\%$	I. $28,43\%$	II. $28,22\%$.

Das Silbersalz der Säure ist nicht lichtbeständig; das Bleisalz, erhalten durch Fällung der concentrirten Lösung des Natriumsalzes mit Bleiacetat, Waschen des Niederschlages mit kaltem Wasser, Abpressen zwischen Fliesspapier und Trocknen im Exsiccator, bräunte sich nach einiger Zeit, welche Bräunung schnell beim Erhitzen des Salzes auf 60° eintrat.

Bleibestimmungen im Bleisalz:

I. 0,1960 gr. Substanz lieferten beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0,1058 gr. $PbSO_4$.

II. 0,2973 gr. Substanz lieferten 0.1602 gr. $PbSO_4$.

Berechnet für $[C_{11}H_{11}O_2]_2Pb$:	Gefunden:	
$Pb. = 37,16\%$	I. $36,88\%$.	II. $36,81\%$.

Von den Salzen der Säure von 64,5° Fp. wurde wegen Mangels an Material nur das Natriumsalz dargestellt. Dasselbe ist im Gegensatz zu dem aus der Säure von 89,5° dargestellten Natriumsalz krystallinisch. Die erhaltenen Mengen genügten aber nicht zu einer Analyse.

Reindarstellung des Laktons.

Behufs Erlangung möglichst grosser Ausbeute an Lakton wurde die Destillation der Laktonsäure von 163° Fp. unter den oben erwähnten für die Entstehung des Laktons günstigen Umständen vorgenommen. Auch wurden grössere Mengen des Laktons durch Destillation der Schmiere erhalten, welche sich aus den Waschwassern der Laktonsäuren absetzt. Diese Schmiere lieferte gegen 50 % Lakton von der Gesammtausbeute.

Die auf die oben erwähnte Weise von Säure befreiten Antheile des Destillates der Laktonsäure von 163° Fp. wurden mit den aus früheren Destillaten dieser Säure in geringeren Mengen erhaltenen in Natriumcarbonat unlöslichen Produkten vereinigt und nun die ganze Masse der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Das hierbei übergehende farblose Oel war der wässrigen Flüssigkeit durch öfteres Extrahiren mit Aether vollständig zu entziehen. Die Analysen dieses Oeles gaben noch keine passenden Werthe für eine Formel; sie kamen indessen nahe den Werthen für die Formel $C_{11}H_{12}O_2$. Das Nichtstimmen der Analysen ist wohl dem Umstande zuzuschreiben, dass in dem Oele schon Antheile des erwähnten naphtolartigen Körpers vorhanden waren, welche den Kohlenstoffgehalt heraufdrückten und den Wasserstoffgehalt der Substanz verminderten.

Es wurde deshalb das Lakton zur weiteren Reinigung mit Bariumhydroxydlösung, von welcher es in der Wärme klar aufgenommen wurde, längere Zeit am Rückflusskühler

gekocht aus der alkalischen Flüssigkeit durch einen Kohlensäurestrom das überschüssige Bariumhydroxyd sowie der aus alkalischer Lösung durch Kohlensäure fällbare naphtolartige Körper ausgefällt und nun filtrirt.

Das Filtrat wurde vorsichtig — da leicht Bräunung des Salzes eintritt — auf dem Wasserbade eingedampft und die letzten Antheile des Wassers im Vacuum abgesogen. Das erhaltene Salz hätte, wenn wirklich in dem Oele, aus welchem es entstanden, ein Lakton der Formel $C_{11}H_{12}O_2$ vorgelegen, Werthe für die Formel $[C_{11}H_{13}O_3]_2Ba$, das Bariumsalz einer Oxysäure, durch Addition eines Molecules Bariumhydroxyd an zwei Molecule des Laktons entstanden, ergeben müssen.

Analyse des Bariumsalzes:

0,2214 gr. Substanz gaben 0,4077 gr. CO_2 und 0,1018 gr. H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{26}O_6Ba$	Gefunden:
C = 50,48 %	50,22 %
H = 4,97 %	5,11 %.

Bei der Bariumbestimmung in dem Salze wurden folgende Werthe erhalten:

I. 0,1068 gr. Substanz gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0,0481 gr. $BaSO_4$.

II. 0,1780 gr. Substanz lieferten 0,0800 gr. $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{22}H_{26}O_6Ba$:	Gefunden:	
Ba = 26,20 %	I. 26,48 %	II. 26,42 %.

Das Oel ist also ein Lakton, war also jedenfalls aus dem Bariumsalz rein darzustellen.

Um aus dem Bariumsalz die dem Lakton entsprechende freie Oxysäure darzustellen, wurde das Salz in wenig kaltem Wasser gelöst und unter Eiskühlung mit verdünnter kalter Salzsäure zersetzt: es bildete sich hierbei ein krystallinischer Niederschlag, welcher der Flüssigkeit mit Aether entzogen wurde. Nach dem Verdunsten desselben hatten sich an dem

oberen Theile der Krystallisirschale prismatische Krystalle abgesetzt, die sich in Natriumcarbonat unter Kohlensäureentwickelung lösten; der Hauptsache nach war ein in Sodalösung unlösliches Oel zurückgeblieben. Behufs vollständiger Ueberführung der Oxysäure in das Lakton wurde das Produkt kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, wobei noch eine geringe Gasentwickelung stattfand.

Die Analyse des so gereinigten Oeles ergab richtige Werthe für die Formel $C_{11}H_{12}O_2$:

0,1608 gr. Substanz lieferten 0,4424 gr. CO_2 und 0,0977 gr. H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_2$:	Gefunden:
C = 75,00 %	75,09 %.
H = 6,82 %	6,76 %.

Der Siedepunkt des Laktons liegt bei 36 mm. Druck bei 201—202°.

Das auf ganz analoge Weise aus der Laktonsäure vom Fp. 203° dargestellte und in gleicher Weise gereinigte Lakton zeigte denselben Siedepunkt.

Eine Analyse desselben ergab folgende Werthe:

0,1724 gr. Substanz lieferten 0,4736 gr. CO_2 und 0,1067 gr. H_2O, was entspräche:

C = 74,93 %
H = 6,88 %.

Reduktion der Säure von 89,5° Fp. und des Laktons zu derselben gesättigten Säure.

Aus der bisherigen Analogie des vorliegenden Falles mit ähnlichen bereits beschriebenen [1]) war der Schluss zu ziehen, dass die durch Kohlensäureabspaltung aus den Laktonsäuren gewonnenen Säuren ungesättigte Säuren waren. War dies der Fall, so hätten sie sich reduciren lassen und so in gesättigte Säuren übergehen müssen. Nascirender Wasserstoff aus Natriumamalgam und Wasser wirkte auf die Säuren nicht ein. Die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure allein auf die Säuren wurde bei der Tendenz derselben, beim Erwärmen mit Halogenwasserstoffsäuren in Lakton überzugehen, nicht versucht. Die Reduktion gelang, indem die Säure von 89,5° Fp., mit welcher allein die Reduktion vorgenommen wurde, mit der gleichen Menge amorphen Phosphors und der zehnfachen einer Jodwasserstoffsäure von 1,94 spec. Gew. acht Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 210° erhitzt wurde.

Beim Oeffnen des Rohres war bedeutender Druck vorhanden unter Entweichen eines mit grünlicher Flamme brennenden Gases (Phosphorwasserstoff). Am oberen Theile des Rohres hatten sich Krystalle von Jodphosphonium abgesetzt, während die Flüssigkeit nur wenig gebräunt war. Sie wurde in kaltes Wasser eingegossen, wobei sich ein bräunliches Oel abschied. Durch Schütteln der Masse mit

1) Ann. 180,67; Ann. 216,114.

Schwefligsäurelösung wurde das Oel entfärbt. Es wurde der wässrigen Flüssigkeit mit Aether entzogen; nach dem Absaugen des Lösungsmittels durch einen trocknen Luftstrom blieb ein öliges, jodfreies Produkt zurück, das in Natriumcarbonat unter Kohlensäureentwicklung sich löste und nach dem Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit wieder ölig ausfiel.

Selbst nach wochenlangem Verweilen im Exsiccator über Schwefelsäure erstarrte das Oel nicht, auch nicht, als dem der Reihe nach in Schwefelkohlenstoff, Aether, Chloroform aufgenommenen Produkt die Lösungsmittel unter Eiskühlung der Gefässe entzogen wurden.

Die Analyse des öligen Produktes ergab Zahlen für die Formel $C_{11}H_{14}O_2$, was beweist, dass thatsächlich Reduction eingetreten, die Säure vom Schmelzpunkte 89,5° also eine ungesättigte Säure ist.

0,1843 gr. Substanz lieferten 0,4990 gr. CO_2 und 0,1333 gr. H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_2$:	Gefunden:
C = 74,16 %	73,84 %
H = 7,86 %	8,04 %.

Auch der Säure von 64,5° Fp. ist, da sie auf vollständig analoge Weise wie die Säure von 89,5° Fp. entstanden, der Charakter einer ungesättigten Säure zuzuschreiben.

Das aus der gesättigten Säure der Formel $C_{11}H_{14}O_2$ dargestellte Silbersalz, gewonnen aus der concentrirten Lösung des Ammonsalzes durch Versetzen mit Silbernitrat, Abfiltriren und Abpressen des Niederschlages, war lichtbeständig, zersetzte sich indessen schon beim Erwärmen auf 60°. Es wurde im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und lieferte bei der Verbrennung folgende Analysenwerthe:

I. 0,2973 gr. Substanz gaben 0,5023 gr. CO_2 und 0,1271 gr. H_2O; im Rückstand blieben 0,1118 gr. Ag.

II. 0,3127 gr. Substanz gaben 0,5292 gr. CO_2 und 0,1396 gr. H_2O; im Rückstand blieben 0,1174 gr. Ag.

Berechnet für $C_{11}H_{13}O_2Ag$:	Gefunden:	
C = 46,32 %	I. 46,08 %	II. 46,16 %.
H = 4,56 %	4,72 %	4,50 %.
Ag = 37,89 %	37,61 %	37,55 %.

Das auf dieselbe Weise wie die Säure reducirte Lakton lieferte eine Säure, die gleichfalls ölig war. Das daraus wie oben dargestellte Silbersalz gab folgende Werthe bei der Analyse:

0,1697 gr. Substanz lieferten 0,28535 gr. CO_2 und 0,0731 gr. H_2O; im Rückstand blieben 0,06515 gr. Ag, was entspricht:

C = 45,86 %
H = 4,79 %
Ag = 38,40 %.

Das Lakton ist also durch die energische Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und Phosphor ebenfalls reducirt worden; es ist zuerst durch einfache Addition eines Molecules Jodwasserstoffsäure an die ungesättigte Säure dasselbe Monojodid der gesättigten Säure entstanden, welches aus dem Lakton durch Zerreissung der kettenförmigen Bindung unter Regenerirung der Carboxylgruppe sich gebildet hat.

Ein zweites Molecul der Jodwasserstoffsäure hat, um von der Wirkung des Phosphors hierbei abzusehen, unter Freiwerden von einem Molecul Jod die Bildung der gesättigten Säure herbeigeführt.

Spaltungen der beiden ungesättigten Säuren mit schmelzendem Alkali.

Um festzustellen, an welcher Stelle bei beiden Säuren die doppelte Bindung, das Criterium für eine ungesättigte Säure, vorhanden, bedurfte es noch weiterer Untersuchungen. Ungesättigte Säuren erleiden beim Schmelzen mit Alkali unter Freiwerden von Wasserstoff an der Stelle der doppelten Bindung der Kohlenstoffatome eine Spaltung in dem Sinne, dass sich zwei gesättigte Säuren bilden. Die Art derselben hätte auch im vorliegenden Falle Aufschluss über die Constitution der in Frage kommenden Säuren geben müssen.

2 gr. der Säure von 89,5° Fp. wurden mit 10 gr. Kaliumhydroxyd im Silbertiegel langsam erwärmt und nun die Temperatur allmählich auf 200° gesteigert. Es schied sich hierbei auf der Oberfläche der Schmelze ein braunes Oel ab, das sich bei ca. 210° unter stürmischer Entwickelung eines brennbaren Gases (Wasserstoff) mit der klaren darunter befindlichen Schmelze vereinigte. Nach Aufhören der Gasentwickelung wurde die Schmelze erkalten gelassen und dieselbe dann in Wasser gelöst. Die durch Filtriren von der geringen Menge Verunreinigung befreite schwach gelbliche Lösung wurde mit Schwefelsäure bis zur starksauren Reaktion versetzt. Es schied sich hierbei ein flockiger, voluminöser Niederschlag ab, während die Lösung scharf nach Essigsäure roch. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, abgepresst zwischen Fliesspapier und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Die in verfilzten Nädelchen ausfallende Krystall-

masse zeigte nach dem Abpressen und Trocknen im Exsiccator den Schmelzpunkt 101,5°. Eine Analyse des im Vacuum bis zu constantem Gewicht getrockneten Produktes ergab Werthe für die Formel $C_8H_8O_2$:

I. 0,2110 gr. Substanz gaben 0,5426 gr. CO_2 und 0,1139 gr. H_2O.

II. 0,2433 gr. Substanz lieferten 0,5699 gr. CO_2 und 0,1311 gr. H_2O.

Berechnet für $C_8H_8O_2$:	Gefunden:	
C = 70,58%	I. 70,14%	II. 70,27%
H = 5,88%	5,99%	5,98%.

Die bei der Spaltung erhaltene feste Säure ist somit als *o*-Toluylsäure genügend characterisirt.

Das Filtrat von dem nach dem Ansäuern der in Wasser gelösten Schmelze erhaltenen Niederschlage wurde durch öfteres Eindampfen des mit Natronlauge neutralisirten Produktes und Versetzen der concentrirten Lösung mit Schwefelsäure von den letzten Spuren noch gelöster *o*-Toluylsäure befreit. Aus dem mit wenig Schwefelsäure zersetzten Salzgemenge wurde schliesslich die zweite bei der Spaltung entstehende Säure durch Destillation mit Wasserdämpfen isolirt, das wässrige sauer reagirende Destillat genau mit Natronlauge neutralisirt und aus der eingeengten Salzlösung mit Argentonitrat das Sibersalz der Säure ausgefällt. Dasselbe wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt und bildete so Nadeln. Analysen des bei 100° getrockneten Salzes erwiesen dasselbe als propionsaures Silber:

0,1698 gr. Substanz lieferten 0,1220 gr. CO_2 und 0,0419 gr. H_2O; im Rückstand blieben 0,1004 gr. Ag:

Berechnet für $C_3H_5O_2Ag$:	Gefunden:
C = 19,94%	19,68%
H = 2,76%	2,75%
Ag = 59,67%	59,73%.

Eine Silberbestimmung in dem Salz ergab bei 0,1823 gr. Substanz 0,1089 gr. Ag, entsprechend

59,79% Ag.

Genau so wie die Säure $C_{11}H_{12}O_2$ von 89,5° Fp. verhält sich die isomere von 64,5° Fp. beim Schmelzen mit Alkalien: sie zerfällt dabei in eine feste und eine flüchtige Säure. Die feste Säure hat mit der *o*-Toluylsäure Schmelzpunkt und Krystallform gleich.

Bei einer Verbrennung der Säure wurden Werthe für die der *o*-Toluylsäure zukommende Formel erhalten:

0,1565 gr. Substanz lieferten 0,4031 gr. CO_2 und 0,0835 gr. H_2O.

Berechnet für $C_8H_8O_2$:	Gefunden:
C = 70,58%	70,32%
H = 5,88%	5,93%.

Von der bei der Spaltung der Säure von 64,5° entstehenden flüchtigen Säure wurde wie oben das Silbersalz dargestellt:

0,1823 gr. Substanz gaben 0,1320 gr. CO_2 und 0,04675 gr. H_2O; im Rückstand blieben 0,1092 gr. Ag.

Berechnet für $C_3H_5O_2Ag$:	Gefunden:
C = 19,94%	19,75%
H = 2,76%	2,85%
Ag = 59,67%	59,91%.

Bei einer Silberbestimmung allein wurde gefunden:

0,0689 gr. Substanz gaben 0,04098 gr. Ag,

entsprechend

59,48% Ag.

Die Säure ist also gleichfalls Propionsäure.

Die Spaltungen der beiden ungesättigten Säuren in *o* Toluylsäure und Propionsäure beweisen, dass dieselben norm. Butylenbenzoësäuren sind, indem der Process, durch Formeln ausgedrückt, folgendermassen verlaufen ist:

$$C_6H_4 \begin{array}{l} CH = CH \,.\, CH_2 \,.\, CH_3 \\ \qquad\qquad + H\,HO \\ CO\,OH + H\,HO \end{array} =$$

$$H_2 + C_6H_4 \begin{array}{l} CH_3 \\ CO\,OH \end{array} + CH_3 \,.\, CH_2 \,.\, CO\,OH.$$

Spaltungen der beiden ungesättigten Säuren mit Kaliumpermanganat.

Waren die ungesättigten Säuren Butylenbenzoësäuren, so hätten sie mit oxydirenden Agentien an der Stelle der doppelten Bindung unter Zerfall in zwei gesättigte Säuren Oxydation erfahren müssen. Es hätte im vorliegenden Falle neben Propionsäure Phtalsäure entstehen müssen.

Da unter den in Betracht kommenden oxydirenden Agentien Chromsäuregemisch die aus dem aromatischen Rest primär entstehende Phtalsäure zu Kohlensäure und Wasser verbrannt haben würde, so blieben als Oxydationsmittel Salpetersäure und Kaliumpermanganat übrig. Die Spaltung wurde mit letzterem Oxydationsmittel vorgenommen.

1 gr. der Säure von 89,5° Fp. wurde in wässriger concentrirter Kalilösung aufgenommen und zu der Lösung etwas mehr als die berechnete Menge ($1^1/_3$ Molecule) Kaliumpermanganats hinzugefügt. Die Reaktion ging unter bedeutender Erwärmung und Grünfärbung, später Braunfärbung und Trübung der Lösung vor sich. Dieselbe wurde längere Zeit stehen gelassen, bis die Abscheidung der Manganhyperoxyde vollständig und die über denselben stehende Flüssigkeit farblos geworden war. Aus der vom Manganhyperoxyd abfiltrirten Lösung fiel mit Schwefelsäure ein krystallinischer Niederschlag, der, mit Resorcin zusammengeschmolzen, die für die Phtalsäure charakteristische Fluoresceïnbildung gab. Zur Analyse wurde die Phtalsäure durch Sublimation in das Anhydrid übergeführt, welches den richtigen Schmelzpunkt von 128° besass.

0,1277 gr. Substanz gaben 0,30285 gr. CO_2 und 0,0332 gr. H_2O.

Berechnet für $C_8H_4O_3$:	Gefunden:
C = 64,86%	64,68%
H = 2,70%	2,88%.

Die im Filtrat der Phtalsäure gelöste Säure wurde wie oben in das Silbersalz übergeführt und dieses analysirt.

0,1565 gr. Substanz lieferten 0,1133 gr. CO_2 und 0,0401 gr. H_2O; im Rückstand blieben 0,09375 gr. Ag.

Berechnet für $C_3H_5O_2Ag$:	Gefunden:
C = 19,94%	19,75%
H = 2,76%	2,85%
Ag = 59,67%	59,91%.

Beim Behandeln der Säure von 64,5° Fp. mit Kaliumpermanganat wurden dieselben Spaltungsprodukte erhalten, welche die Säure von 89,5° Fp. damit geliefert hatte.

Eine Analyse des bei der Spaltung erhaltenen festen wie oben weiter behandelten Produktes ergab folgende Werthe:

0,1123 gr. Substanz lieferten 0,2659 gr. CO_2 und 0,0283 gr. H_2O, entsprechend:

64,58% C
2,80% H.

welche Werthe den für das Phtalsäureanhydrid berechneten ziemlich nahe kommen.

Bei der Bestimmung des Silbersalzes der bei der Spaltung erhaltenen flüchtigen Säure wurden folgende Zahlen gefunden:

0,2143 gr. Substanz lieferten 0,1588 gr. CO_2 und

0,0563 gr. H_2O; im Rückstand blieben 0,1282 gr. Ag. Dies entspricht:

20,21 % C
2,92 % H
59,82 % Ag,

welche Werthe nur wenig mit den für propionsaures Silber berechneten differiren.

Die Oxydation der beiden ungesättigten Säuren ist also vollständig im angedeuteten Sinne verlaufen und der Nachweis derselben als Butylenbenzoësäuren vollkommen erbracht. Die Oxydation ist erfolgt nach folgenden Formeln:

$$C_6H_4 \begin{cases} CH = CH . CH_2 . CH_3 \\ CO\,OH \end{cases} + 2\,O_2 =$$

$$C_6H_4 \begin{cases} CO\,OH \\ CO\,OH \end{cases} + CH_3 . CH_2 . CO\,OH.$$

Durch den Nachweis der ungesättigten Säuren als Butylenbenzoësäuren ist der Beweis geliefert, dass den aus der α-Benzyl-o-Carbon-β-Oxybuttersäure durch Abspaltung der Elemente eines Moleculs Wasser gewonnenen Laktonsäuren die von Volkmann loc. cit. zugeschriebene Constitution

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_2 . \overset{\overset{CO\,OH}{|}}{C} . CH_2 . CH_3. \\ CO—O \end{cases}$$

wirklich zukommt, dass sie also δ-Laktonsäuren sind.

Aus dem Vorhandensein der Gruppe

$$\ldots . = CH . CH_2 . CH_3$$

in den Butylenbenzoësäuren lässt sich auf die Existenz der Gruppe

$$\begin{array}{c} CO\,OH \\ | \\ \ldots - C . CH_2 . CH_3. \\ | \end{array}$$

in den Laktonsäuren schliessen, indem die weitere Kohlensäureabspaltung in diesen aus der freien Carboxylgruppe stattfand unter Wanderung des Wasserstoffatoms derselben an das nächste Kohlenstoffatom.

Das Vorhandensein der Gruppe

$$\begin{array}{l} \qquad\quad CH = \ldots\ldots \\ \qquad\quad / \\ C_6H_4 \\ \qquad\quad \backslash \\ \qquad\quad CO\,OH \end{array}$$

in den Butylenbenzoësäuren setzt für die Laktonsäuren die Gruppe

$$\begin{array}{l} \qquad\quad CH . H \\ \qquad\quad / \\ C_6H_4 \\ \qquad\quad \backslash \\ \qquad\quad CO - O \end{array}$$

voraus, indem nach Abspaltung von Kohlensäure aus denselben die Bildung von ungesättigten Säuren in der Weise sich vollzog, dass unter Zerreissung der kettenförmigen Bindung Vervollständigung der CO—O-Gruppe zu einer neuen Carboxylgruppe eintrat und zwar mit einem Wasserstoffatom der der Phenylengruppe benachbarten Methylengruppe:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad |\underline{COO}|H \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad CH.H - .C.CH_2.CH_3 \\ \qquad / \qquad\quad \backslash \quad | \\ C_6H_4 \qquad\quad \backslash \quad | \\ \qquad\qquad\quad CO \;-\; O \end{array} \qquad = CO_2 + \begin{array}{l} \qquad\qquad CH = CH.CH_2.CH_3 \\ \qquad\qquad / \\ C_6H_4 \\ \qquad\qquad \backslash \\ \qquad\qquad COOH. \end{array}$$

Die durch Reduktion aus der Butylenbenzoësäure von 89,5° Fp. erhaltene Säure muss als *o*-Butylbenzoësäure angesprochen werden, entstanden zufolge der Formeln:

$$C_6H_4\begin{cases} CH=CH.CH_2.CH_3 \\ COOH \end{cases} + H_2 = C_6H_4\begin{cases} CH_2.CH_2.CH_2.CH_3 \\ COOH \end{cases}$$

o-Butylbenzoësäure.

Es ist das Auftreten eines öligen Produktes an dieser Stelle nicht überraschend, da es scheint, dass in den durch Fettsäureradicale der Aethanreihe in der *o*-Stellung monosubstituirten Benzoësäuren durch die Erhöhung des Kohlenstoffgehalts des Substituenten eine Erniedrigung des Schmelzpunktes eintritt. Die Schmelzpunkte fallen von der Benzoësäure zur *o*-Toluylsäure, Aethylbenzoësäure, Propylbenzoësäure von 121° auf 102°, 68° (nach anderen Angaben 62°), 58°.

Anlagerung von Bromwasserstoff an die Butylenbenzoësäure von 89,5° Fp. und Ueberführung derselben in das Lakton.

Wurde die Butylenbenzoësäure mit dem zehnfachen Gewicht einer bei 0° gesättigten Lösung von Bromwasserstoffgas in Eisessig im geschlossenen Rohr eine Stunde lang auf 120° erhitzt, so hatte sich ein fast bromfreies öliges Produkt gebildet. Mit Natriumcarbonatlösung geschüttelt, gab dasselbe nur geringe Kohlensäureentwickelung, während die Flüssigkeit sich trübte und später sich auf dem Boden des Gefässes ein öliger Körper absetzte. Derselbe wurde der wässrigen Flüssigkeit mit Aether entzogen und hatte alle Eigenschaften eines Laktons.

Um zu dem Bromwasserstoffadditionsprodukt zu gelangen, musste deshalb ein anderer Weg eingeschlagen werden: Die Säure wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst und unter Eiskühlung Bromwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet, das Produkt längere Zeit stehen gelassen und alsdann das Lösungsmittel durch einen trockenen Luftstrom abgesogen. Der Rückstand wurde zur Entfernung noch anhaftender öliger Bestandtheile auf eine Tonplatte gebracht und das zurückbleibende feste nur noch schwach gelbliche Produkt aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, in der Krystallisirschale schossen dabei strahlenförmig gruppirte Nadeln an vom Schmelzpunkt 92°.

Bei der Brombestimmung der entstandenen Monobrombutylbenzoësäure wurde indessen zu wenig Brom gefunden:

I. 0,1723 gr. Substanz gaben (nach Carius) 0,09155 gr. AgBr.

II. 0,1447 gr. Substanz lieferten 0.0768 gr. AgBr.

Berechnet für $C_{11}H_{13}O_2Br$:	Gefunden:	
Br = 31,13 %	I. 30,53 %	II. 30,48 %.

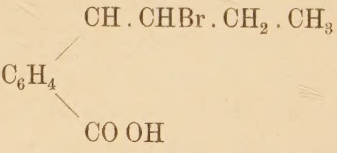
Von einer weiteren Reinigung des Bromides musste indessen, weil zu wenig Material vorhanden, abgesehen werden.

Beim Behandeln der Bromhydrobutylenbenzoësäure mit Sodalösung hätte entweder unter Abspaltung von Bromwasserstoff und Kohlensäure ein Kohlenwasserstoff der Formel:

$$C_6H_5 . CH = CH . CH_2 . CH_3,$$

also norm. Phenylbutylen, entstehen oder unter alleiniger Abspaltung von Bromwasserstoff die Umwandlung in Lakton eintreten müssen.

Die Untersuchungen Fittig's über „die Constitution der Laktone und ihre Bildung aus den Additionsprodukten der ungesättigten Säuren“ [1]) liessen einen Zerfall der vorliegenden gebromten Säure in letzterem Sinne voraussehen. Da es wahrscheinlich, dass der durch Anlagerung von Bromwasserstoff gewonnenen Säure die Constitution



zukommt, wo das Bromatom also von der Carboxylgruppe an gerechnet in der δ-Stellung steht, so wäre nach Fittig's Theorie die Bedingung für die Umlagerung der bromirten Säure in Lakton mittelst Natriumcarbonat erfüllt.

Die Reaktion verlief thatsächlich im Sinne der letzteren Annahme. Auf Zusatz von concentrirter Natriumcarbonat-

---

1) Ann. 208,111.

lösung, die am besten in nicht allzu grosser Quantität hinzuzufügen ist, zu dem Bromid trat Kohlensäureentwickelung ein und es schied sich dabei ein Oel ab. Dasselbe wurde der alkalischen Flüssigkeit mit Aether entzogen. Aus der letzteren fiel auf Zusatz von Schwefelsäure noch eine Spur fester Säure aus, die sich durch den Schmelzpunkt von 89,5° als Butylenbenzoësäure erwies. Das wie das früher erwähnte Lakton gereinigte Oel zeigte den Siedepunkt desselben. Es ging bei 36,5 mm. Druck von 200,5—201,5° über.

0,1941 gr. des Oeles gaben bei der Verbrennung 0,5318 gr. CO_2 und 0,1200 gr. H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_2$:	Gefunden:
C = 75,00 %	74,72 %
H = 6,82 %	6,87 %.

Das wie oben weiter behandelte Oel lieferte ein Bariumsalz der Formel $C_{22}H_{26}O_6Ba$.

Die Verbrennung derselben gab folgende Werthe:

0,3126 gr. Substanz lieferten 0,5229 gr. CO_2 und 0,1463 gr. H_2O.

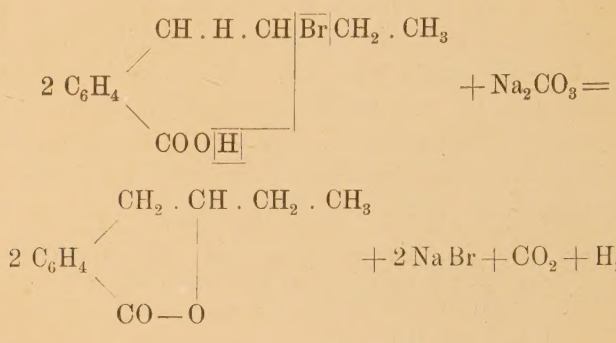
Berechnet für $C_{22}H_{26}O_6Ba$:	Gefunden:
C = 50,48 %	50,19 %
H = 4,97 %	5,20 %.

0,2794 gr. Substanz gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0,1252 gr. $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{22}H_{26}O_6Ba$:	Gefunden:
Ba = 26,20 %	26,35 %.

Das mittelst Natriumcarbonat aus dem Bromid dargestellte Oel ist also ein Lakton und die Identität dieses Laktons mit dem durch Kohlensäureabspaltung aus den

Laktonsäuren gewonnenen erwiesen. Der Process ist verlaufen nach den Formeln:



Durch die vorstehenden Untersuchungen ist die Frage nach der Art der Laktonbildung in den von Volkmann dargestellten Laktonsäuren als im Sinne der Annahme Volkmanns gelöst zu betrachten.

Hinsichtlich der Erklärung der bei diesen Säuren obwaltenden Isomerieverhältnisse bieten sich indessen Schwierigkeiten und erfordert die Feststellung der Art der Isomerie noch weitere Untersuchungen.